



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08J 3/05, 3/12 // C08L 101:14		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/01757
			(43) Date de publication internationale: 13 janvier 2000 (13.01.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01542 (22) Date de dépôt international: 25 juin 1999 (25.06.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/08724 7 juillet 1998 (07.07.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SNF S.A. [FR/FR]; 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint Etienne Cedex 01 (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): LEBLANC, Olivier [FR/FR]; SNF S.A., 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint Etienne Cedex 01 (FR). (74) Mandataire: RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint-Simon, F-42000 Saint-Etienne (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: ACRYLIC POLYMERS IN SUBSTANTIALLY AQUEOUS SUSPENSIONS			
(54) Titre: POLYMERES ACRYLIQUES EN DISPERSIONS ESSENTIELLEMENT AQUEUSES			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns novel high molecular weight polymers, prepared in a dispersion containing practically no oil phase. The monomers are first polymerised in a water-in-oil emulsion, including, in a non-exclusive example, a specific hydrophobic monomer. The resulting emulsion is dried for example by azeotropic evaporation or by spray drying; a coarse powder is obtained which can be re-dispersed in an aqueous medium wherein the water soluble polymer is not soluble, by applying a shearing sufficient to obtain a fine dispersion. The resulting dispersion may be cationic, anionic or non-ionic, or amphoteric and is useful for treating water, in the paper-making industry, the oil and parapetrolic industry, for ore and mineral processing, conditioning soils and foodstuff processing and packaging.</p>			
(57) Abrégé			
<p>L'invention concerne de nouveaux polymères de très haut poids moléculaire, préparés en dispersion ne comportant pratiquement pas de phase huile. Les monomères sont d'abord polymérisés en émulsion eau-dans-huile, y compris, dans un exemple non limitatif, un monomère hydrophobe spécifique. L'émulsion obtenue est séchée par exemple par évaporation azeotropique ou par séchage/pulvérisation; on obtient une poudre grossière que l'on peut redisperser dans un milieu aqueux dans lequel le polymère soluble dans l'eau n'est pas soluble, en appliquant un cisaillement suffisant pour obtenir une dispersion fine. La dispersion obtenue peut être cationique, anionique, non-ionique, ou amphotère et est utile dans le traitement des eaux, l'industrie du papier, l'industrie pétrolière et parapétrolière, le traitement des minerais et minéraux, le conditionnement des sols et le traitement de denrées alimentaires et de leur conditionnement.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

POLYMERES ACRYLIQUES EN DISPERSIONS ESSENTIELLEMENT AQUEUSES.

- 5 La présente invention concerne le secteur technique des polymères acryliques solubles ou gonflables à l'eau.

Plus particulièrement, l'invention concerne l'obtention de dispersions essentiellement aqueuses de polymères de ce type.

- 10 Par «essentiellement aqueuses» on désigne ici des dispersions ou émulsions ne contenant pratiquement plus que le polymère et une phase aqueuse, avec des résidus huileux inséparables provenant d'un processus de polymérisation en émulsion eau-dans-huile dont la phase huile a pu être éliminée selon l'invention, à l'exception desdits résidus. Les résidus huileux peuvent également contenir des traces de
- 15 surfactants utilisés soit durant le processus de polymérisation en émulsion eau-dans-huile, soit dans des étapes ultérieures.

- Sans vouloir être liée par une proportion précise, le demandeur est en mesure d'indiquer pour information générale que le vocable «essentiellement aqueuses» ou les terminologies équivalentes utilisées
- 20 dans la présente demande représente un total de résiduels huileux inférieur à 5% en poids d'une dispersion selon l'invention à 10% - 30 % en poids de polymère, qui est une plage de concentration commerciale représentative.

Arrière-plan technologique :

- 25 De nombreux polymères hydrosolubles ou gonflables à l'eau ont été développés et fournis durant les trente dernières années environ, dans de très nombreux secteurs industriels tels que le traitement des eaux et notamment des eaux résiduaires, la fabrication de feuilles de papier et carton, l'industrie pétrolière et des services pétroliers, le traitement des
- 30 minerais et de divers minéraux comme les charges et pigments, dont la

récupération de l'alumine par le procédé dit «Bayer», le conditionnement des sols, le traitement et le conditionnement des denrées alimentaires, la cosmétique et analogues.

5 Ces polymères remplissent de très nombreuses fonctions, dont les plus importantes sont celles de flocculant, de coagulant, d'agent de flottation, d'épaississant, dispersants, et fonctions analogues.

L'invention se rapporte à l'ensemble de ces fonctions et de ces applications, qui sont bien connues de l'homme du métier et ne seront pas rappelées ici.

10 Les monomères et, par voie de conséquence, les polymères fabriqués et utilisés dans ces applications sont également bien connus de l'homme du métier. La plupart des polymères utilisés sont des copolymères d'acrylamide et acide acrylique, et des sels quaternaires d'acrylate de diméthylaminoéthyle. Dans la plupart des cas, les polymères modernes
15 sont fournis sous la forme de poudres, ou d'émulsions eau-dans-huile, ou de solutions. Seul un très petit nombre de polymères hydro-solubles ou gonflables à l'eau sont fournis sous la forme de dispersions aqueuses.

Avantages et inconvénients des poudres :

20 Il s'agit d'une forme concentrée qui réduit les charges de stockage et de transport.

Cette forme concentrée réduit les charges de stockage et de transport, n'implique pas l'emploi d'autres produits chimiques qui augmenteraient le coût de la matière première, n'implique pas trop de complications
25 visant à satisfaire les réglementations nationales et internationales, comme notamment celles concernant l'environnement et analogues. Mais cette forme nécessite un traitement additionnel, des charges en terme de travail et d'énergie, aussi bien au niveau de la fabrication qu'au niveau de l'application finale. Les poudres sèches de polymère doivent être
30 récupérées par un type quelconque d'opération de séchage ou

d'élimination des liquides sous solvant, et nécessitent ensuite une solubilisation et une mise en dispersion avant leur emploi. Non seulement on consomme beaucoup d'énergie pour le séchage du produit à des températures élevées, mais de plus l'opération de chauffage peut générer une certaine réticulation qui crée des parties insolubles dans le polymère. Il est également nécessaire d'employer des équipements mécaniques extrêmement volumineux et coûteux pour la manipulation du polymère durant sa préparation et son traitement, ce qui implique des dépenses d'investissement et de maintenance. Enfin, au niveau de l'application finale de la poudre, une charge de polymère nécessite souvent une addition lente du dit polymère dans l'eau ou un autre milieu à traiter, cette addition devant être suivie d'une agitation longue et vigoureuse et éventuellement, de plus, de période d'attente dite de vieillissement.

15 Avantages et inconvénients des solutions :

Ces polymères sont aisés à préparer et à employer, leur production ne nécessite pas d'investissements importants, et le produit qui est utilisé dans l'application finale ne contient que du polymère et de l'eau. Cependant, cette technique présente un inconvénient important : afin de maintenir la viscosité de la solution à une valeur inférieure à celle où le produit ne serait plus pompable, on doit réduire soit le poids moléculaire du polymère, soit la concentration du polymère dans la solution. Comme il est impossible d'obtenir simultanément le haut poids moléculaire qui est maintenant requis pour la plupart des applications modernes, et la forte teneur en matière active (polymère) qui est nécessaire pour maintenir à un niveau raisonnable le coût du transport et le coût du stockage, cette forme de polymère en solution dans l'eau n'a jamais été largement utilisée dans l'industrie.

30

Avantages et inconvénients des émulsions inverses eau-dans-huile :

Cette technique a été décrite initialement dans le brevet USP N° 3,284,393, du 8 Novembre 1966, Vanderhoff et al., et dans le USP N° Re

28,474 redélivré le 8 Juillet 1974, D. R. Anderson A. J. Frisque. Cette technique nécessite des équipements classiques et de faibles coûts pour la production et le traitement du polymère. Elle réduit également presque complètement la formation de parties insolubles dans le polymère. L'émulsion de type eau-dans-huile peut contenir une concentration raisonnablement élevée de polymère tout en restant fluide, et la forte surface spécifique de la phase dispersée du polymère rend la solubilisation ou le gonflement du polymère très rapide. En conséquence, l'emploi d'une émulsion de type eau-dans-huile fait que l'utilisateur final doit non seulement acheter le polymère mais également des tensios actifs du type huileux et dans quelques cas une quantité plutôt importante d'eau doit être transportée, tandis que l'ensemble de ces produits sera introduit dans la charge utilisée. Ceci se traduit également par un surcoût notable de la matière première, du transport et du stockage, et on rencontre des difficultés, par ailleurs, pour satisfaire les réglementations ou réglementations nationales ou internationales.

Avantages et inconvénients des dispersions aqueuses :

Une technique de dispersion aqueuse a été développée afin d'éviter les inconvénients des trois techniques ci-dessus et de tenter de rassembler leurs avantages.

Dans cette technique, la polymérisation est effectuée dans de l'eau contenant un sel et/ou d'autres agents chimiques en solution ou en dispersion. Le monomère ou le mélange de monomères est soluble dans ce mélange aqueux. Le polymère formé durant la polymérisation précipite lorsqu'il atteint un poids moléculaire suffisamment élevé. A la fin de la polymérisation, on récupère une dispersion liquide de particules de polymère en suspension dans le mélange aqueux. Cette dispersion peut être diluée dans l'eau pure, puis la dilution du sel et/ou d'autres agents chimiques en solution ou dispersés stoppe leur action

empêchant la dissolution du polymère dans l'eau. Le polymère peut donc alors passer en solution.

Les avantages de cette technique sont évidents. En ce qui concerne ces
5 dispersions, le coût de la matière première est faible, c'est-à-dire
semblable à celui des polymères en poudre, car le produit est composé
presque essentiellement du polymère et du sel et de petites quantités
d'autres agents chimiques, et d'eau, tandis qu'il n'existe pas dans le
produit d'huile ou de tensio actif ni de grandes quantités d'autres agents
10 chimiques coûteux. Le produit présente le même avantage déterminant
que l'émulsion de type eau-dans-huile, qui ait une solubilisation ou un
gonflement très rapide du polymère dans l'eau, en raison de la grande
surface spécifique de la phase dispersée du polymère. La teneur en
polymère dans la dispersion peut être assez élevée, jusqu'à 30 %, ce
15 qui évite l'inconvénient majeur de la forme solution du polymère.

Art antérieur :

Les premières descriptions de techniques de préparations de
20 dispersions aqueuses de polymères solubles dans l'eau ou gonflables à
l'eau peuvent être trouvées dans le USP N° 4,380,600 de Hosoda et al.,
et dans le USP N° 4,929,655 de Takeda et Kawano, ainsi que dans le
USP N° 5,600,590 de Takeda et Kawano également. Durant les 15
dernières années, plusieurs autres publications ont été effectuées sur ce
25 sujet, à la suite de ces premiers brevets.

Dans le brevet US 4,380,600, April 19, 1983, Hosoda and al (Showa
Denko) il est décrit des dispersions aqueuses de polymère hydrosoluble
obtenues par polymérisation par précipitation en présence de
30 polyéthylène glycol ou d' autres polymères polaires. Le poids
moléculaire du polymère obtenu est faible et ne correspond pas à ce que
les hommes de l'art appellent un flocculant.

On citera dans ce contexte le brevet EP 0 170 394 selon lequel une poudre est dispersée dans une solution d'un agent d'équilibrage qui forme une phase continue aqueuse et qui est choisi selon les cas, et parmi les combinaisons très spécifiques décrites, parmi des polymères anioniques, le polyDADMAC, la polyéthylène imine, un produit de réaction d'épichlorhydrine et analogues. Les dimensions de particules du polymère ainsi dispersé sont supérieures à 20 ou 50 ou 100 microns, et jusqu'au mm, ce qui révèle l'une des limites de l'emploi des poudres, cad l'impossibilité d'obtenir des tailles de particules très faibles. La stabilité de tels produits est très faible. Il s'agit en fait d'une dispersion de fines, donc instable.

Ce brevet Allied Colloids (brevet Européen 0 170 394 inventeurs Farrar et Flesher) décrit donc en fait des dispersions aqueuses de poudre finement broyée. Ces dispersions qui n'ont pas connu de développement commercial présentent l'inconvénient d'avoir à utiliser de fortes quantités d'agent d'équilibrage et celui d'avoir des tailles de particules de polymère grossières qui empêchent une rapide dissolution du polymère lorsque l'on ajoute la dispersion à l'eau.

Les exemples décrivent des systèmes d'équilibrage, mais pas le procédé d'obtention des polymères utilisés. Ce brevet de 1985 n'a pas donné lieu à des produits commerciaux, et il est bien antérieur aux récentes avancées en matière de produits sans huile, qui eux-mêmes présentent des limites inconciliables avec un emploi industriel.

Dans le brevet US 4,929,655 déposé le 29 Mai 1990, inventeurs Takeda and Kawano (Kyoritsu Yuki), et dans le brevet 5,600,590, délivré le 9 avril 1991, inventors Takeda and Kawano (Kyoritsu Yuki) il est décrit des dispersions aqueuses de polymère hydrosoluble obtenues par polymérisation par précipitation d'un mélange de monomères comprenant au moins un monomère hydrophobe de type diméthylaminoethyl acrylate quaternisé au chlorure de benzyle, en présence de polymère dispersant à base de diméthylaminoethyl acrylate quaternisé au chlorure de benzyle et/ou de méthyle et d'un sel

inorganique du type sulafte d'ammonium. Le poids moléculaire du polymère obtenu est faible et ne correspond pas à ce que les hommes de l'art appellent un flocculant.

5 Dans le brevet Européen 0 630 909 déposé le 31 mai 1994, inventeurs Ramesh et al (Nalco) il est décrit une méthode d'addition en continu de monomère dans un procédé de polymérisation par précipitation dans des conditions proches des brevets de Kyoritsu Yuki cités précédemment. Le but est de diminuer le pic de viscosité de la dispersion durant la phase de polymérisation et de permettre
10 d'augmenter la concentration en polymère dans la dispersion finale. Le poids moléculaire du polymère obtenu est faible et ne correspond pas à ce que les hommes de l'art appellent un flocculant.

Dans le brevet Européen 0 657 478 déposé le 9 Décembre 1994, inventeurs Werges et al (Nalco) il est décrit une optimisation de la
15 quantité de sel dans un procédé de polymérisation par précipitation dans des conditions proches des brevets de Kyoritsu Yuki cités précédemment. Egalement le but est de diminuer le pic de viscosité de la dispersion durant la phase de polymérisation et de permettre d'augmenter la concentration en polymère dans la dispersion finale. Le
20 poids moléculaire du polymère obtenu est faible et ne correspond pas à ce que les hommes de l'art appellent un flocculant.

Dans le brevet Européen 0 637 598 déposé le 10 Juin 1994, inventeurs Ramesh et Cramm (Nalco) il est décrit une utilisation d'un polymère dispersant constitué de motifs Dadmac copolymérisé avec un monomère
25 hydrophobe dans un procédé de polymérisation par précipitation dans des conditions proches des brevets de Kyoritsu Yuki cités précédemment. Egalement le but est de diminuer le pic de viscosité de la dispersion durant la phase de polymérisation et de permettre d'augmenter la concentration en polymère dans la dispersion finale. Le
30 poids moléculaire du polymère obtenu est faible et ne correspond pas à ce que les hommes de l'art appellent un flocculant.

Dans le brevet Européen 0 573 793 déposé le 8 Mai 1992, inventeurs Messner et al. (Röhm GmbH) il est décrit une dispersion depolymère

soluble dans l'eau obtenue par copolymérisation de un monomère soluble dans l'eau avec un monomère hydrophobe et un monomère amphiphile en présence d'une importante (10% environ) quantité d'homopolymère de Dadmac. Dans ce procédé il n'y a pas d'utilisation de sel. Le poids moléculaire du polymère obtenu est faible et ne correspond pas à ce que les hommes de l'art appellent un flocculant.

On connaît également le brevet US 5,614,602 déposé le 9 Juillet 1996, inventeurs Connors et al (BetzDearborn) ou sont décrites des dispersions comparables à celles décrites dans les brevets précédents. Leur enseignement principal est l'utilisation de N-Alkylacrylamide ou de NN-dialkylacrylamide comme monomère hydrophobe. Les produits résultants semblent comporter les mêmes inconvénients que les brevets précédents. On ne connaît pas de développement industriels correspondant à ce brevet.

15

On connaît également le brevet US 5,696,228 déposé le 3 Octobre 1996, inventeur Coville (Cytec) ou sont décrites des dispersions comparables à celles décrites dans les brevets précédents. Les produits résultants comportent le même inconvénient de faible poids moléculaire. On ne connaît pas de développement industriels correspondant à ce brevet.

De nombreux problèmes ont été résolus dans cette technique depuis le début, c'est-à-dire l'apparition de la technologie, comme on peut le voir d'après la liste ci-dessus de l'art antérieur. Cependant, il subsiste un problème totalement déterminant, qui explique pourquoi cette technique n'a pas été utilisée, jusqu'à présent, par les producteurs de polymères, autant que les formes poudre ou émulsion eau-dans-huile. Cet inconvénient déterminant et même rédhibitoire réside dans le fait qu'aucune des techniques décrites ci-dessus dans l'art antérieur ne peut conduire à un poids moléculaire du polymère aussi élevé que celui obtenu dans les techniques de poudre ou d'émulsion eau-dans-huile.

Ceci représente un problème tout à fait important car la plupart des applications modernes des polymères solubles dans l'eau ou gonflables à l'eau, et en particulier dans le domaine du traitement des eaux résiduaires, de la fabrication du papier, des industries pétrolières ou para-pétrolières, du traitement des minéraux ou des minerais, et analogues, dans lesquels l'emploi principal se fait comme floculant, nécessitent un très haut poids moléculaire.

La présente invention propose un procédé qui peut résoudre ce problème, et peut rendre possible l'obtention de dispersions aqueuses de polymères solubles dans l'eau ou gonflables à l'eau, présentant un très haut poids moléculaire, et que l'on peut donc ensuite utiliser dans un grand nombre d'applications, avec les impératifs de l'industrie moderne, et notamment comme agents floculants dans le traitement des eaux, la fabrication du papier, les industries pétrolières et para-pétrolières, le traitement des minéraux et des minerais, avec des résultats au moins égaux à ceux des meilleurs produits que l'on sait préparer aujourd'hui par des techniques en poudre ou en émulsion eau-dans-huile.

Comme on peut le voir à la lecture des brevets ci-dessus, cette technique a résolu de nombreux problèmes. Cependant, un problème reste à résoudre, celui de l'obtention de très hauts poids moléculaires. Aucun des systèmes développés pour les dispersions aqueuses n'est parvenu à atteindre, et de très loin, les hauts poids moléculaires que l'on sait maintenant obtenir coramment dans les systèmes en émulsion ou en poudre, de l'ordre de la dizaine de millions de Dalton et au dessus, de l'ordre de plusieurs dizaines de millions de Dalton. Ce problème est rhédibitoire, car l'industrie - notamment dans tous les secteurs techniques précités, et en particulier pour les applications comme floculants - est accoutumée à employer des polymères de très ahut poids moléculaire et il lui serait impossible de revenir à des poids moléculaires moyens ou faibles, de l'ordre du million, ou de quelques millions, de Dalton. Cette impossibilité est due aux avantages décisifs des très hauts poids moléculaires en termes d'efficacité et de coût et aux investissements engagés depuis au moins deux décennies pour

l'utilisation des très hauts poids moléculaires. L'impossibilité actuelle d'atteindre de très hauts poids moléculaires est sans doute la raison pour laquelle aucun système commercial de type dispersion aqueuse, qui soit utilisable dans les applications majeures, n'a été développé.

- 5 Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le Demandeur considère que l'opération de précipitation serait la cause principale de l'impossibilité d'atteindre de hauts poids moléculaires. Le Demandeur considère que cette opération pourrait être de nature à stopper prématurément la propagation des chaînes polymères.
- 10 Les grandes techniques actuelles sont donc bloquées dans leur avancement vers un flocculant aussi « parfait » que possible, cad rassemblant un maximum des avantages des techniques antérieures, et un minimum de leurs inconvénients:
- les poudres par leur temps de dissolution très long, qu'il n'est pas
 - 15 envisageable actuellement de réduire considérablement;
 - les émulsions inverses par leur teneur élevée en phase huileuse;
 - les quelques tentatives d'émulsions aqueuses par une limitation rhébitoire en poids moléculaire.

Résumé de l'invention

- 20 Un objet de l'invention est de fournir un système de (co)polymère(s) hydro soluble(s) ou gonflable(s) à l'eau, en dispersion aqueuse ou essentiellement aqueuse, présentant un très haut poids moléculaire et capable en conséquence d'être utilisé dans les applications précitées, et
- 25 d'autres connues de l'homme de métier.

Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé de préparation de tels systèmes ou dispersions.

Un autre objet de l'invention concerne l'application de ces systèmes et dispersions dans les industries précitées, notamment comme flocculants.

Selon le procédé général de l'invention, on effectue dans une première étape une (co)polymérisation classique en émulsion inverse (eau-dans-huile) conduisant au très haut poids moléculaire souhaité, puis on sèche l'émulsion dans une seconde étape pour obtenir le (co)polymère sous forme de poudre, puis on disperse le (co)polymère en poudre ainsi obtenu dans un milieu aqueux dans lequel il n'est pas soluble ou seulement faiblement soluble.

10 Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le séchage de l'émulsion dans la seconde étape est effectué par évaporation azéotropique suivie d'une sédimentation et d'une filtration.

Selon un second mode de réalisation préféré de l'invention, le séchage de l'émulsion dans la seconde étape est effectué par une technique de
15 séchage par pulvérisation ou « spray-drying ».

Une telle technique de séchage par pulvérisation a été développée antérieurement par The Dow Chemical Company pour sécher des émulsions de polyacrylamide.

Ce procédé, qui a été utilisé en Amérique centrale, consiste à charger l'émulsion dans un sécheur par pulvérisation; à la sortie du sécheur, on envoie les fines sous azote vers un cyclone; en sortie haute du cyclone, on dirige le flux vers un laveur ou « scrubber » qui permet de séparer en produit de fond les fines contenues dans une phase huile. Le produit de tête est dirigé vers un condenseur puis un décanteur, ce qui permet de recycler la phase huile et de séparer l'eau. Le produit en sortie basse du cyclone est réuni avec le produit sortant du sécheur. On dirige l'ensemble vers un mélangeur puis vers un compacteur, un broyeur, un tamiseur ou sélecteur et on obtient le produit souhaité à la granulométrie voulue. La compaction peut être aidée par un liant, de préférence de
20 l'eau pour ne pas introduire de phase huile. On peut selon un mode de
25
30

réalisation combiner des cylindres de compaction avec un prégranulateur puis un granulateur puis un tamiseur, le tout éventuellement en disposition verticale.

5 Selon une variante préférée, le sécheur par pulvérisation est un appareil avec pulvérisation à haute énergie, et l'on obtient des particules de dimensions < 20 ou < 10 microns; on remplace le compacteur par une remise en suspension dans de l'eau, à une dimension de particules < 10 microns, puis on passe au broyeur colloïdal qui permet de parvenir à une dimension de l'ordre du micron.

10 Cette variante sera la technologie utilisée de préférence selon l'invention.

15 Selon un troisième mode de réalisation préféré de l'invention, l'huile utilisée pour la (co)polymérisation en émulsion huile-dans-eau de la première étape présente un point d'éclair (« flash point ») inférieur à environ 65°C .

20 Selon un mode tout à fait préféré de mise en oeuvre du procédé général selon l'invention, on effectue dans la première étape la copolymérisation d'un mélange de monomères solubles dans l'eau ou dispersés s'ils sont insolubles dans l'eau dont au moins un présente un caractère hydrophobe. De préférence, le mélange initial de monomères comportera une fraction hydrophobe représentant entre environ 1 et 40 moles %, de préférence 15 et 25 moles % du mélange de monomères.

25 Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé général de l'invention, le milieu aqueux utilisé dans la troisième étape pour la dispersion de la poudre consiste en un mélange aqueux comportant au moins un sel et/ou d'autres additifs chimiques en solution dont la fonction est d'empêcher la dissolution du (co)polymère en poudre dans le milieu aqueux.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre, ledit milieu aqueux comportera des agents chimiques en solution ou dispersés s'ils sont insolubles dans l'eau, dont la fonction est de favoriser la dispersion de la poudre de (co)polymère et/ou d'exercer un effet stabilisant sur la dispersion ainsi obtenue, ou un effet encapsulant.

Par « effet encapsulant », on désigne ici le fait de revêtir les particules de polymère, au moyen d'une réaction chimique ou physico-chimique de surface, d'une couche d'un ou plusieurs additifs polymères ou autres, par exemple par une réaction de polymérisation ou précipitation de surface, par des liaisons covalentes ou non.

Selon encore un mode préféré de réalisation de l'invention, on applique à la dispersion aqueuse de la poudre grossière de polymère un cisaillement adapté pour réduire la dimension des particules de polymère en dispersion jusqu'à une dimension aussi proche que possible de la dimension obtenue lors de la première étape de polymérisation en émulsion, cad < 20 ou 10 microns, de préférence < 5 ou de l'ordre de 1 micron ou < 1 micron.

Selon l'invention, on récupère au terme de la troisième étape une dispersion aqueuse ou sensiblement aqueuse d'un(co)polymère hydro soluble ou gonflable à l'eau.

L'avantage crucial de l'invention est que ce polymère présente les mêmes caractéristiques chimiques que le polymère obtenu lors de la première étape en émulsion eau-dans-huile, et notamment le très haut poids moléculaire souhaité. Par un choix approprié des monomères, le polymère obtenu peut être anionique, cationique, non ionique ou amphotère, et contient de manière tout à fait préférée la proportion précitée de groupes hydrophobes.

L'invention s'applique en particulier à la préparation de copolymères ramifiés ou réticulés. On sait que ces (co)polymères sont

particulièrement utiles comme flocculants pour le traitement des eaux résiduaires et notamment des effluents municipaux.

L'invention s'applique également aux (co)polymères linéaires ou bien légèrement ou fortement ramifiés, notamment ceux ramifiés ou réticulés
5 par une proportion d'agent réticulant, notamment, à titre d'exemple souvent préféré mais non limitatif, de MBA (méthylènebisacrylamide) comprise entre environ 5 et environ 30 ppm ou 60 ppm pour obtenir un flocculant, ou de 5 à 1000 ppm, de préférence >30 et jusqu'à 100 ou plus (1000) pour obtenir un épaississant ou un superabsorbant.

10 On pourra utiliser les agents réticulants ou ramifiants suivants, dont le MBA.

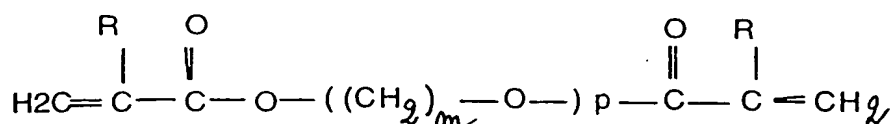
Monomères réticulants ou ramifiants :

Les composés utilisés comme monomères réticulants ou ramifiants comportent au moins deux groupes polymérisables. Des exemples de composés comportant deux groupes à insaturation éthylénique, polymérisables par voie radicalaire, sont les suivants :

(1) Alkényldi(meth)acrylates, comme le 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,10-décanediol di(meth)acrylate, 1,12-dodécanediol di(meth)acrylate, 1,18-octadécanediol di(meth)acrylate, néopentyl glycol di(meth)acrylate, méthylène di(meth)acrylate, 2,2'-bis(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol di(meth)acrylate, et, de préférence, éthylène glycol di(meth)acrylate, 1,3-propanediol di(meth)acrylate, 1,3-butanediol di(meth)acrylate, et 1,4-butanediol di(meth)acrylate ;

(2) Alkylène di(meth)acrylamides, par exemple N-méthylène di(meth)acrylamide, N,N'-3-méthylbutylidène bis(meth)acrylamide, N,N'-(1,2-dihydroxyéthylène) bis(meth)acrylamide, et de préférence N,N'-hexaméthylène bis(meth)acrylamide, et en particulier, de préférence, N,N'-méthylène bis(meth)acrylamide ;

(3) Polyalkoxydi(meth)acrylates de la formule suivante :



dans laquelle R représente un radical méthyle ou un groupe hydrogène ;

m représente un nombre entier dans le domaine 2-6 ; et

p représente un nombre entier dans le domaine 2-50.

Des exemples de tels produits comprennent les polypropylène glycol di(meth)acrylates ($m = 3$), avec p dans le domaine 4-25 ; polybutylène glycol di(meth)acrylates ($m = 4$), avec p dans le domaine 5-40 ; et de préférence, polyéthylène glycol di(meth)acrylates ($m = 2$), avec p dans le domaine 2-45, par exemple diéthylène glycol di(meth)acrylate, triéthylène glycol di(meth)acrylate, tétraéthylène glycol di(meth)acrylate ; et, de manière encore préférée, polyéthylène glycol di(meth)acrylates avec p dans le domaine 5-20 ;

(4) des exemples de di(meth)acrylates supplémentaires qui peuvent être utilisés comprennent les suivants : benzyldène di(meth)acrylate, bisphénol-A di(meth)acrylate, 1,3-di(meth)acryloyloxy-2-propanol, hydroquinone di(meth)acrylate, éthanedithiol di(meth)acrylate, propanedithiol di(meth)acrylate, polyéthylènedithiol di(meth)acrylate et polypropylènedithiol di(meth)acrylate ;

(5) les composés divinyliques, sont par exemple les suivants : 1,4-butanediol divinyl éther, divinylbenzène, butadiène, 1,6-hexadiène ; composés di(meth)allyliques, comme par exemple di(meth)allyl phthalate ou di(meth)allyl succinate ; des composés vinyl (meth)acryliques, comme par exemple, vinyl (meth)acrylate ; ou de préférence des composés (meth)allyl (meth)acryliques, comme par exemple l'allyle (meth)acrylate.

Des exemples de composés comportant trois groupes polymérisables à insaturation éthylénique, ou plus de trois groupes, et qui peuvent être utilisés selon l'invention, comprennent les suivants : glycérine tri(meth)acrylate, 2,2-dihydroxyméthyl-1-butanol tri(meth)acrylate, triméthylolpropane triéthoxy tri(meth)acrylate, triméthacrylamide,

(meth)allylidène di(meth)acrylate, 3-allyloxy-1,2-propanediol di(meth)acrylate, triallyl cyanurate ou triallyl isocyanurate ; et également (comme composés représentatifs comportant plus de trois groupes polymérisables à insaturation éthylénique) le pentaérythritol tétra(meth)acrylate et la N,N,N',N'-tétra(meth)acryloyl-1,5-pentanediamine.

L'invention concerne aussi procédé pour préparer un système de (co)polymère(s) hydro soluble(s) ou gonflable(s) à l'eau, en dispersion aqueuse ou essentiellement aqueuse, présentant un très haut poids moléculaire, de l'ordre de plusieurs millions à plusieurs dizaines de millions de Dalton, **caractérisé en ce que** l'on effectue dans une première étape une (co)polymérisation classique en émulsion inverse (eau-dans-huile) conduisant au très haut poids moléculaire souhaité, puis on sèche l'émulsion dans une seconde étape pour obtenir le (co)polymère sous forme de poudre, puis on disperse le (co)polymère en poudre ainsi obtenu dans un milieu aqueux dans lequel il n'est pas soluble ou seulement faiblement soluble.

L'invention concerne aussi un procédé **caractérisé en ce que** dans la première étape de polymérisation en émulsion inverse eau-dans-huile on n'utilise aucun agent ramifiant ou réticulant ou bien comme agent ramifiant ou réticulant un agent choisi parmi les agents listés ci-dessus.

Selon un mode particulier de l'invention, on part d'une émulsion inverse des monomères appropriés, tels que ceux cités ou utilisés dans les deux brevets EP '780 et EP'237, on ajoute une proportion adaptée d'agent réticulant ou ramifiant, habituellement comprise entre 5 et 60, de préférence 10 et 40 ppm, on polymérise en émulsion inverse et on transforme le produit obtenu en une poudre par

- soit une étape de séchage par pulvérisation du type décrite ci-dessus,
- soit une étape d'agglomération précédant une étape de filtration.

5

10

15

20

30

taille de particule aussi proche que possible de la dimension initiale de la particule de polymère obtenue dans l'émulsion eau-dans-huile à la fin de la première étape.

- 5 Une dispersion aqueuse du polymère soluble dans l'eau ou gonflable dans l'eau est ainsi récupérée. Cette dispersion aqueuse présente les mêmes caractéristiques chimiques que le polymère que l'on a préparé initialement par une polymérisation en émulsion eau-dans-huile dans la première étape. Cette dispersion peut être à base d'un polymère
- 10 anionique, cationique, non ionique, amphotère, et le polymère contient généralement des groupes hydrophobes, afin que le polymère soit soluble dans l'eau mais insoluble dans le mélange aqueux comprenant un sel et/ou d'autres agents chimiques en solution ou dispersés, dans le milieu de la troisième étape, où l'on évite la solubilisation du polymère et
- 15 où l'on favorise au contraire une bonne dispersion avec un effet stabilisant.

PREMIERE ETAPE : POLYMERISATION EN EMULSION INVERSE EAU-DANS-HUILE :

- 20 On pourra utiliser les monomères suivants.

Les monomères d'addition vinyliques

Les monomères non ioniques

Les monomères non ioniques utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi tous les monomères allyliques ou vinyliques solubles dans l'eau, ne présentant pas de charge anionique ou cationique sensible. Des monomères préférés appartenant à cette classe incluent l'acrylamide et le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, et le N-méthylolacrylamide. Egalement peuvent être utilisés la vinylformamide, la N-vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates. Un monomère vinylique non

ionique préféré sera l'acrylamide. On peut utiliser d'autres monomères non ioniques, sans sortir du cadre de l'invention.

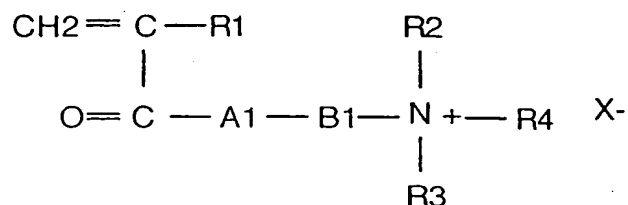
Les monomères anioniques

Les monomères chargés de manière anioniques utiles dans la présente invention, peuvent être choisis dans un large groupe. Les monomères peuvent présenter des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléiques, allyliques et contenir un groupe carboxy, phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère.

Des exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidométhylpropanesulfonique, l'acide acrylamidométhylbutanoïque, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, un acrylamide sulfométhylé, un acrylamide phosphonométhylé et leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

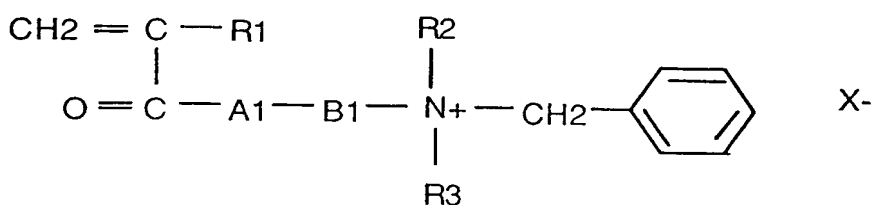
Les monomères cationiques

Comme monomères cationiques on pourra utiliser ceux répondant à la formule suivante :



dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; R_4 représente H ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique.

Les monomères cationiques peuvent aussi être choisis parmi les monomères répondant à la formule générale suivante :



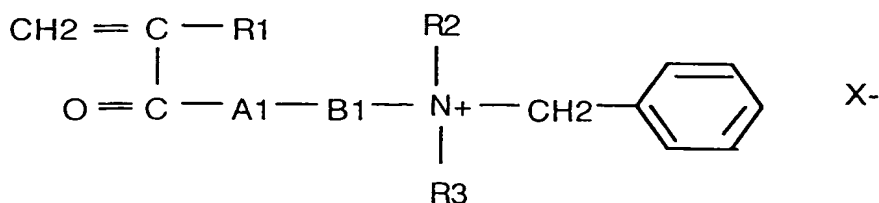
dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou un groupe hydroxypropylène ; et X_1^- représente un contre ion anionique.

Egalement sont utilisables les halogénures de diallyldialkylammonium.

Les monomères hydrophobes :

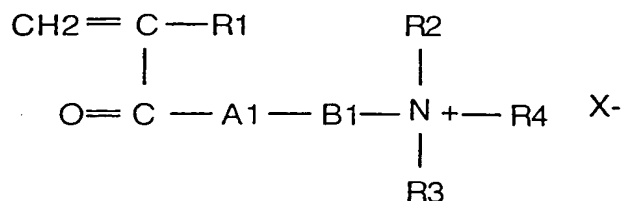
Les monomères hydrophobes peuvent être choisis parmi les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-isopropylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides comme le N,N-diméthylacrylamide .

Egalement on peut choisir les monomères hydrophobes parmi les monomères cationiques suivants:



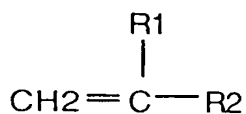
dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou un groupe hydroxypropylène ; et X_1^- représente un contre ion anionique.

Egalement on peut choisir les monomères hydrophobes parmi les monomères cationiques suivants:



dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; R_4 représente H ou un groupe alkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{22}$; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique.

Egalement sont utilisables dans la présente invention le monomères répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_5 ;

R_2 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou aralkyle en C_1-C_{20} , ou bien R_2 représente le groupe $-C(O)-Z-R_3$, dans laquelle Z représente O, NH, ou NR_3 , et

R_3 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou aralkyle en C_1-C_{20} , et le groupe aryle comporte de préférence de 6 à 12 atomes de carbone.

Des exemples de monomères hydrophobes de ce type comprennent les suivants : styrène, α -méthylstyrène, p-méthylstyrène, p-vinyltoluène, vinylcyclopentane, vinylcyclohexane, vinylcyclooctane, propène, 1-butène, isobutène, 2-méthyl-1-butène, 2-méthyl-1-hexane, 2 propyl-1-hexane, méthyl (meth)acrylate, éthyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, isopropyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, pentyl (meth)acrylate, hexyl (meth)acrylate, octyl (meth)acrylate, décyl (meth)acrylate, dodécyl (meth)acrylate, tétradécyl (meth)acrylate, hexadécyl (meth)acrylate, octadécyl (meth)acrylate, eicosyl (meth)acrylate, cyclopentyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, cyclooctyl (meth)acrylate, phényl (meth)acrylate, 4-méthylphényl (meth)acrylate, et 4-méthoxyphényl (meth)acrylate.

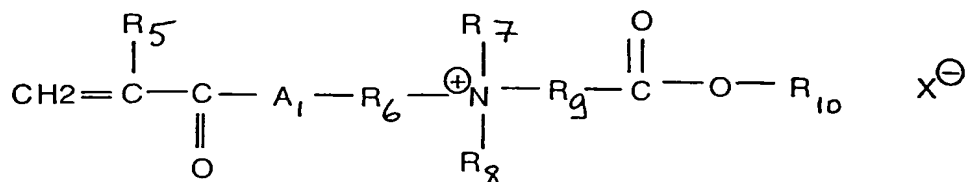
De plus les monomères hydrophobes suivants sont également inclus : éthylène, vinylidène chlorure, vinylidène fluorure, chlorure de vinyle, et d'autres composés principalement araliphatiques comportant des doubles liaisons polymérisables.

Sont également possibles tous les mélanges des ces monomères hydrophobes .

Les monomères tensio actifs

Les monomères tensio actifs utilisables selon l'invention, peuvent être par exemple les composés monomères de la formule suivante :

23



dans laquelle A₁ est O, NH, ou NR₄ ;

R₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

R₅ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

R₆ représente un groupe alkylène en C₁-C₁₈ ;

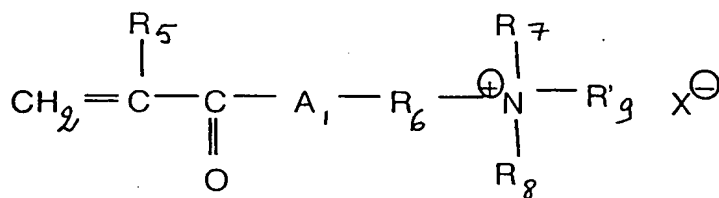
R₇ et R₈, indépendamment les uns des autres, représentent un groupe alkyle en C₁-C₆ ;

R₉ représente un groupe alkylène en C₁-C₆ ;

R₁₀ représente un groupe alkyle, aryle, ou aralkyle en C₈-C₃₂ ; et

X représente un atome d'halogène, OCN, SCN, SO₄CH₃, ou acétate.

De plus, les monomères tensio-actifs peuvent être des composés de la formule suivante:

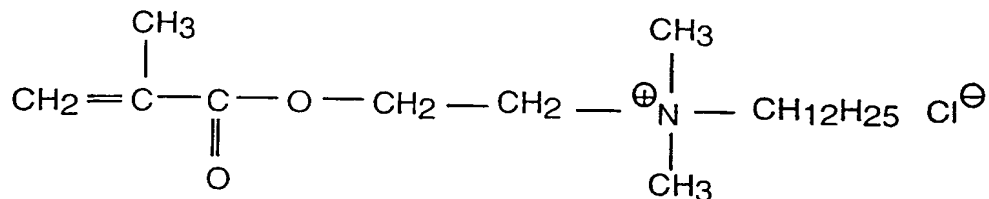
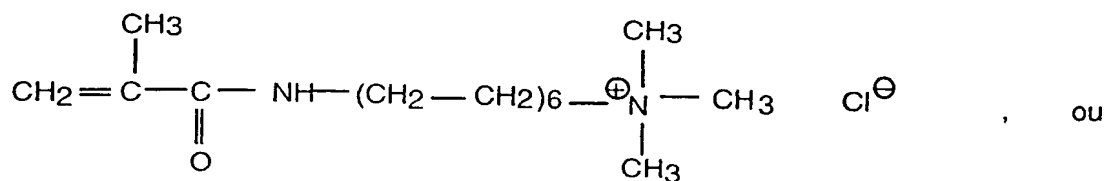
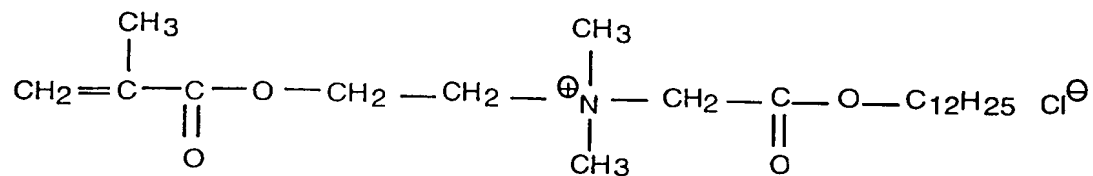


dans laquelle A₁, R₅, R₆, R₇, R₈ et X sont tels que définis ci-dessus ;
et

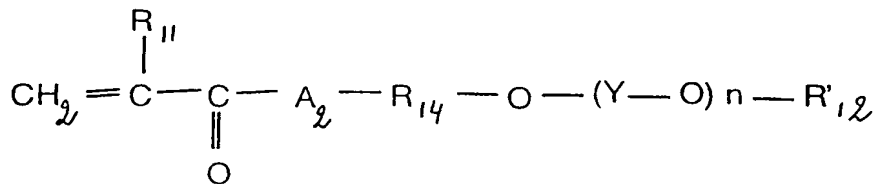
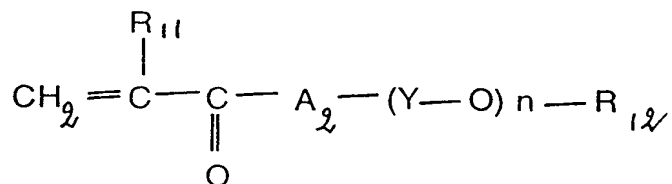
R'₉ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈.

Des exemples de ce type de monomère sont :

24



Egalement peuvent être utilisés de manière préférentielle les monomères suivants :



dans laquelle A_2 représente O, NH, ou NR_{13} ;

NR_{13} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

R_{11} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

R_{12} représente un groupe alkyle, aryle, ou aralkyle en C_8-C_{32} ;

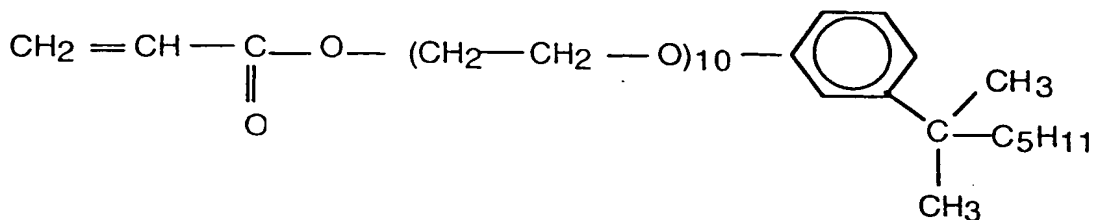
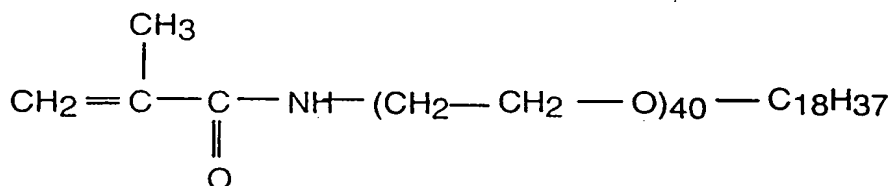
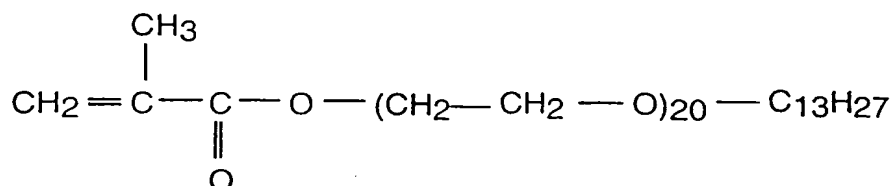
R'_{12} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

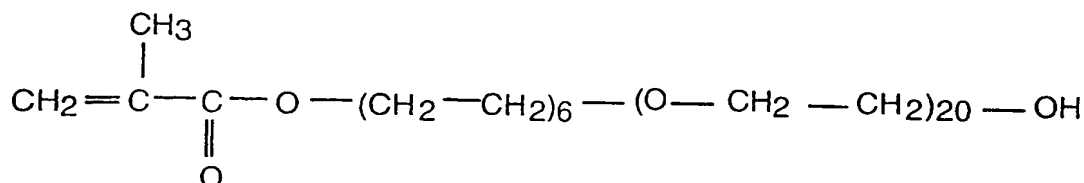
R_{14} représente un groupe alkylène en C_1-C_{18} ;

Y représente un groupe alkylène en C_2-C_6 ; et

n représente un nombre entier dans le domaine 1-50.

Parmi ces monomères on peut utiliser préférentiellement les suivants :





Les monomères amphotères

On peut citer le N,N-diméthyl-N-méthacryloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaine, et l'acide méthacrylique amidopropyl-diméthyl-ammoniumpropyl sulfobétaine

Les brevets cités ci-dessus ainsi que PCT/US 97/ 04275, USP 5,696,194, EP 0 637 598, EP 0 630 909, et USP 2143564 sont incorporés ici pour référence et l'homme de métier pourra s'y reporter utilement.

Les techniques de polymérisation en émulsion inverse eau-dans-huile sont celles également bien établies à ce jour, ainsi que les surfactants et phases huile utilisés, telles que notamment décrites dans les brevets tels que 3, 284,393 qui sont incorporés ici pour référence et auxquels l'homme de métier pourra se référer utilement.

Les agents ramifiants et réticulants, ainsi que leurs proportions, sont tels que décrits notamment dans les brevets EP'780 et EP'237 précités.

Les réactions de (co) polymérisation en émulsion inverse de la première étape comportent éventuellement une fonctionnalisation du (co)polymère par une réaction de base de Mannich, une fonction hydroxamate, des chaînes latérales hydrophobes, ou glyoxal.

SECONDE ETAPE : SECHAGE DE L'EMULSION :Evaporation azéotrope/ agglomération / filtration :

On se réfèrera dans ce domaine aux brevets tels que USP 5,696,228, WO 97 / 48 755 (USSN 08/668,288) , WO 97 / 48 750, WO 97 / 48 732, 5 WO 97 / 34 945, WO 96 / 10589, USP 5,346,986, 5,684,107, EP 0 412 388, EP 0 238 050, USP 4,873,299, EP 0 742 231, WO 90 / 08789 ou EP 0 224 923

Séchage par évaporation (« spray-drying ») :

On se référera au procédé préféré décrit plus haut.

10 TROISIEME ETAPE : DISPERSION DE LA POUDRE :

On pourra utiliser un sel connu dans les techniques de précipitation de polymères, comme les suivants.

Sel:

Tout sel organique ou inorganique permettant l'insolubilisation du polymère préparé est utilisable selon l'invention. Des sels préférés sont ceux comportants les anions sulfate, hydrogenphosphate, phosphate. Les cations correspondants peuvent être le sodium, l'ammonium, le magnésium, l'aluminium. L'utilisation simultanée de deux ou plus de ces sels est également possible.

15 Dispersants, stabilisants, et autres additifs pour la préparation de la dispersion:

On pourra utiliser selon l'invention les agents stabilisants ou dispersants suivants.

Stabilisants ou dispersants :

Le dispersant polymère est un polymère différent du polymère que l'on veut préparer en ce qui concerne sa composition chimique et son poids moléculaire moyen en nombre M_w , et il est incompatible avec le polymère que l'on veut préparer. Le poids moléculaire du dispersant polymère se situe dans le domaine de 1.000 à 500.000 Dalton, de préférence dans le domaine 10.000-400.000 Dalton. Le terme « incompatible » utilisé ici indique que le dispersant est non miscible dans le polymère. Il se crée alors une interface supplémentaire et l'énergie libre du polymère augmente. Le système polymère est thermodynamiquement instable.

On pourra utiliser selon l'invention des dispersants polymères du type sel d'ammonium quaternaire.

Tous les monomères cités déjà plus haut comme composant du polymère que l'on veut préparer mais de façon préférée :

Les sels quaternisés de produits de réaction d'une polyamine et d'un composé de type acrylate, préparé par exemple à partir d'acrylate de méthyle et d'éthylènediamine, le méthacryloyloxyéthyl)triméthyl ammonium chlorure, le diallylméthyl(beta-propionamido)ammonium chlorure, le (beta-méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium méthyl sulfate et analogues, le vinyl lactame quaternisé, le sel quaternisé de vinylbenzyltrialkylamines tels que par exemple le chlorure de vinylbenzyltriméthylammonium, le sel quaternisé de monomères vinyl-hétérocycliques comportant un cycle azoté, comme le (1,2-diméthyl-5-vinylpyridinium, méthyl sulfate), (2-vinyl-2-imidazolium, chlorure) et analogues, le sel de dialkyldiallylammonium comprenant le diallyldiméthylammonium chlorure, et le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium .

Le dispersant polymère peut contenir des groupes fonctionnels choisis parmi les suivants : éther, hydroxyl, carboxyl, sulfone, sulfate ester, amino, amido, imino, tert-amino, et/ou ammonium quaternaire. Des exemples du dispersant qui peuvent être utilement mentionnés comme étant avantageux selon l'invention sont les suivants : dérivés de la

cellulose, polyéthylène glycols, polypropylène glycols, copolymères d'éthylène glycol et propylène glycol, acétates de polyvinyle, alcools polyvinyliques, amidons et dérivés d'amidon, dextranes, polyvinylpyrrolidones, polyvinylpyridines, polyéthylèneimines, polyvinylimidazoles, polyvinylsuccinimides, polyvinyl-2-méthylsuccinimides, polyvinyl-1,3-oxazolid-2-ones, polyvinyl-2-méthylimidazolines, et les copolymères qui peuvent contenir des motifs de composants monomères, des polymères mentionnés ci-dessus, et peuvent également contenir, par exemple, des motifs d'acide maléique, d'anhydride maléique, d'acide fumarique, d'acide itaconique, d'anhydride itaconique, d'acide (meth)acrylique, d'acide acrylamido methyl propane sulfonique et des sels d'acide (meth)acrylique ou des unités monomères de (meth)acrylamide.

Des dispersants polymères préférés sont les éthers de polyalkylène, par exemple polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol ou poly-1,4-butylèneglycol.

Des dispersants polymères particulièrement préférés sont des polyélectrolytes, par exemple des polymères qui contiennent des sels d'acide (meth)acrylique comme composants de monomère anionique ; ou qui contiennent, comme composants cationiques, des dérivés méthylchlorure-quaternisés de N,N-diméthylaminoéthyl (meth)acrylate, N,N-diméthylaminopropyl (meth)acrylate, N,N-diméthylaminopropyl (meth)acrylate ou N,N-diméthylaminohydroxypropyl (meth)acrylate.

Comme polymères dispersants particulièrement préféré, on citera le polydiallyldiméthylammonium chlorure (poly-DADMAC), comportant un poids moléculaire moyen Mw compris entre 50.000 et 400.000 Dalton et le polyacryloyloxyéthyl)triméthyl ammonium chlorure de poids
5 moléculaire moyen Mw compris entre 50.000 et 400.000 Dalton.

L'invention concerne également un procédé pour préparer des poudres, efficaces en tant que telles comme flocculants, de copolymères linéaires, ramifiés ou réticulés obtenus par polymérisation en émulsion inverse, **caractérisé en ce que l'on met en oeuvre les étapes 1 et 2 du**
10 procédé général décrit ci dessus, avec les moyens particuliers décrits.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description et des exemples non limitatifs qui vont suivre.

5

Dans les exemples suivants le viscosité Brookfield standard UL est déterminée sur une solution à 1 g/l de polymère sec et 1M en NaCl, au moyen d'un viscosimètre Brookfield équipé de l'adaptateur UL réglé à la vitesse de 60 tours/minute à 25°C.

- 10 Le Versenex 80 est un agent de complexation ou chélatant (sel pentasodique de l'acide éthylène diamine pentaacétique)

Le Bromate de sodium et le métabisulfite de sodium constituent un couple redox générant des radicaux libres initiateurs de polymérisation.

- 15 L'AIBN (Azobis-iso-butyro-nitrile) et le V50 (2,2'-azobis (2-amidinopropane) di-hydrochloride) sont des initiateurs azoïques.

La viscosité Bulk est mesurée avec un viscosimètre Brookfield réglé à la vitesse de 30 tour/minute à 25°C

Exemple 1

20

Etape 1: Polymerisation en emulsion eau dans huile:

- 25 La polymérisation est opérée dans un réacteur de 1,5 litres équipé d'un agitateur à pales hélicoïdales, d'une arrivée d'azote et d'un évent, d'un condenseur à reflux, d'un thermomètre. La phase aqueuse et la phase organique sont mélangées dans ce réacteur et la taille des particules est réduite à environ 1 microns en cisillant cette suspension au moyen d'un

mixeur de cuisine. Un barbotage d'azote est appliqué au contenu du réacteur afin d'enlever l'oxygène. Puis une solution de Métabisulfite de sodium (5g/l dans l'eau) est ajoutée de manière continue dans le réacteur au moyen d'un pousse seringue. La température augmente
5 jusqu'à 45°C puis on applique un refroidissement pour maintenir la température entre 45°C et 55°C. Le temps de polymérisation est de 3 heures environ. Le diamètre moyen des particules en suspension dans l'huile est de 1 micron.

10 Phase aqueuse:

Acrylamide 50%	498,2 g
----------------	---------

Acrylate de diméthylaminoéthyle

/quaternisé au chlorure de méthyle 80%	49,9 g
--	--------

15 Acrylate de diméthylaminoéthyle

/quaternisé au chlorure de benzyle 80%	139,4 g
--	---------

Eau	25,3 g
-----	--------

Bromate de sodium (50g/l solution dans l'eau)	1,6 g
---	-------

Versenex 80	0,61 g
-------------	--------

20 pH ajusté à 5,0 avec de l'acide sulfurique

Phase organique :

Isopar J (Exxon)	260 g
------------------	-------

Monooléate de sorbitan	20 g
------------------------	------

Hypemer 2296 (ICI)

5 g

The produit final contient 40 % de polymère sec.

La viscosité UL standard de ce polymère est de 3,7 cps.

5

Etape 2 : Séchage de l'émulsion eau dans huile:

La totalité de l'émulsion eau dans huile précédente est ensuite séchée dans un "Spray drier" NIRO SN 1601 équipé d'un atomiseur centrifuge. L'eau et l'isopar J sont condensés puis séparés par décantation. L'Isopar J est récupéré et purifié en vue de sa réutilisation.

A la sortie du "Spray drier" une poudre grossière de 20 to 500 microns est récupérée. Cette poudre est broyée et tamisée jusqu'à une taille de particules de moins de 10 microns.

15

Etape 3: Dispersion dans le mélange aqueux:

200 g de la poudre à moins de 10 microns récupérée de l'étape 2 est dispersée dans le mélange suivant :

20

Eau	330 g
-----	-------

Sulfate d' ammonium	150 g
---------------------	-------

Copolymère d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé

au chlorure de méthyle 80% et d'acrylate de diméthylaminoéthyle

quaternisé au chlorure de benzyle 80% (poids moléculaire 800,000)

60 g

Glycerol

10 g

- 5 Cette opération de dispersion est effectuée dans un récipient équipé d'un mixeur de laboratoire de type UltraTurrax. La poudre est versée lentement dans le vortex formé par l'agitation.

- 10 Le produit final est une dispersion blanche dont la viscosité Bulk est de 7000 cps. La quantité finale de polymère sec dans cette dispersion est de 33,1 %, et la viscosité UL standard de ce polymère est de 3,5 cps.

Exemple 2

15

Etape 1: Polymérisation en emulsion eau dans huile:

On procède comme dans l'exemple 1 avec la composition initiale suivante:

20

Phase aqueuse:

Acrylamide 50%

507,4 g

Acrylate de diméthylaminoéthyle

34

	quaternisé au chlorure de méthyle 80%	101,5 g
	Méthacrylate de stéaryle	71,1 g
	Eau	32,8 g
	Bromate de sodium (50g/l solution dans l'eau)	1,6 g
5	Versenex 80	0,62 g

pH ajusté à 5,0 par de l'acide sulfurique

Phase huileuse:

	Isopar J (Exxon)	260 g
10	Monooléate de sorbitan	20 g
	Hypemer 2296 (ICI)	5 g

The produit final contient 40,6 % de polymère sec.

La viscosité UL standard de ce polymère est de 3,8 cps.

15

Etape 2 : Séchage de l'émulsion eau dans huile:

La totalité de l'émulsion eau dans huile précédente est ensuite séchée dans un "Spray drier" NIRO SN 1601 équipé d'un atomiseur centrifuge.

20 L'eau et l'isopar J sont condensés puis séparés par décantation. L' Isopar J est récupéré et purifié en vue de sa réutilisation.

A la sortie du "Spray drier" une poudre grossière de 20 to 500 microns est récupérée. Cette poudre est broyée et tamisée jusqu'à une taille de particules de moins de 10 microns.

5 Etape 3: Dispersion dans le mélange aqueux:

200 g de la poudre à moins de 10 microns récupérée de l'étape 2 est dispersée dans le mélange suivant :

10	Eau	330 g
	Sulfate d' ammonium	150 g

Homopolymère (poids moléculaire 500,000) d'acrylate

de diméthylaminoéthyle quaternisé au chlorure de méthyle 80% 60 g

15	Glycerol	10 g
----	----------	------

Cette opération de dispersion est effectuée dans un récipient équipé d'un mixeur de laboratoire de type UltraTurrax. La poudre est versée lentement dans le vortex formé par l'agitation.

20

Le produit final est une dispersion dont la viscosité Bulk est de 10000 cps. La quantité finale de polymère sec dans cette dispersion est de 33,1 %, et la viscosité UL standard de ce polymère est de 3,5 cps.

Exemple 3

La procédure en trois étapes de l'exemple 1 est répétée mais avec la composition initiale de l'émulsion eau dans huile suivante :

5

Phase aqueuse:

	Acrylamide 50%	464,3 g
	Acrylate de diméthylaminoéthyle	
10	-quaternisé au chlorure de méthyle 80%	52,7 g
	Acétate de vinyle	140,4 g
	Ter-butyl acrylamide	42,1 g
	Eau	13,1 g
	Bromate de sodium (50g/l solution dans l'eau)	1,8 g
15	Versenex 80	0,57 g

pH ajusté à 5,0 avec de l'acide sulfurique

Phase organique :

	Isopar J (Exxon)	260 g
20	Monooléate de sorbitan	20 g
	Hypemer 2296 (ICI)	5 g

Le produit final est une dispersion fluide qui a une viscosité Bulk de 7500 cps. Les particules restent plus de 8 jours en suspension sans apparition d'un déphasage.

5 Exemple 4

La procédure en trois étapes de l'exemple 1 est répétée mais avec la composition initiale de l'émulsion eau dans huile suivante :

10	Acrylamide 50%	399,9 g
	Acide acrylique	43,4 g
	Méthacrylate de stéaryle	136 g
	Acrylate d'ethyl-hexyle	36,8 g
	Soude 50%	87 g
15	Eau	9,7 g
	Bromate de sodium (50g/l solution dans l'eau)	1,7 g
	Versenex 80	0,49 g

pH ajusté à 7,0

Phase organique :

20

	Isopar J (Exxon)	260 g
	Monooléate de sorbitan	20 g
	Monooléate de sorbitan éthoxylé à 8 moles	5 g

Le produit final est une dispersion de particules de moins de 10 microns qui a une viscosité Bulk de 10000 cps. Les particules restent plus de 8 jours en suspension sans apparition d'un déphasage.

5

Exemple 5

Dans cet exemple on procède de la même manière que dans l'exemple 1, avec la même émulsion eau dans huile initiale, mais on sèche l'émulsion dans l'étape 2 de la manière suivante :

On place 500 g de l'émulsion eau dans huile après polymérisation dans un réacteur en verre de 2 litres muni d'un thermomètre et d'un séparateur d'eau, en même temps que 300 ml d' Isopar J. on agite à 300 t/mn. le contenu du réacteur est ensuite chauffé à une température comprise entre 70°C et 80°C, et on élimine l'eau par entraînement azéotropique. L'entraînement est effectué en 4 heures. La suspension de polymère résultante se dépose au fond du réacteur rapidement . On transvase le contenu du réacteur en filtrant et on isole ainsi le polymère de l'Isopar J. Le polymère récupéré sur le filtre est ensuite séché sous vide à 50°C, puis broyé et tamisé afin d'obtenir une poudre de taille inférieure à moins de 10 microns. Pui on traite cette poudre selon le même processus de l'étape 3 de l'exemple 1.

Le produit final est une dispersion de particules de moins de 10 microns qui a une viscosité Bulk de 11000 cps. Les particules restent plus de 8 jours ensuspension sans apparition d'un déphasage.

Exemple 6

5

Dans cet exemple on procède de la même manière que dans l'exemple 1, avec la même émulsion eau dans huile initiale, mais on utilise dans l'étape 3 le mélange aqueux suivant pour disperser la poudre préparée:

10	Eau	330 g
	Sulfate d' ammonium	150 g
	Homopolymère (poïds moléculaire 300,000) de dadmac	60 g
	Glycerol	10 g

- 15 Le produit final est une dispersion de particules de moins de 10 microns qui a une viscosité Bulk de 8000 cps. Les particules restent plus de 8 jours ensuspension sans apparition d'un déphasage. La quantité finale de polymère sec dans cette dispersion est 33,1 %, et la viscosité UL standard de ce polymère est de 3,6 cps.

20

Exemple 7

- 25 Dans cet exemple on procède de la même manière que dans l'exemple 1, avec la même émulsion eau dans huile initiale, mais on utilise dans l'étape 3 le mélange aqueux suivant pour disperser la poudre préparée:

	Eau	330 g
	Sulfate d' ammonium	150 g
	Citrate de sodium	25 g
5	Pluriol P4000 (Polypropylène glycol, sociétéBASF)	60 g
	Glycerol	10 g

Le produit final est une dispersion de particules de moins de 10 microns qui a une viscosité Bulk de 12000 cps. Les particules restent plus de 8
10 jours ensuspension sans apparition d'un déphasage. La quantité finale de polymère sec dans cette dispersion est de 32 %, et la viscosité UL standard de ce polymère est de 3,3 cps.

Exemple 8

15

La procédure en trois étapes de l'exemple 1 est répétée mais avec la composition initiale de l'émulsion eau dans huile suivante :

Phase aqueuse:

20

Acrylamide 50%	491,3 g
Acrylate de diméthylaminoéthyle	
/quaternisé au chlorure de méthyle 80%	53,6 g

41

	Acrylate d'éthyle hexyle	137,8 g
	Méthylène bis acrylamide	0,043 g
	Eau	30 g
	Bromate de sodium (50g/l solution dans l'eau)	1,7 g
5	Versenex 80	0,6 g

pH ajusté à 5,0 avec de l'acide sulfurique

Phase organique :

	Isopar J (Exxon)	245 g
10	Sesquioléate de sorbitan	20 g
	Trioléate de sorbitan éthoxylé 20 moles	15 g
	Hypemer 1083 (ICI)	5 g

Les étapes 2 et 3 sont identiques à l'exemple 1.

- 15 Le produit final est une dispersion de particules inférieures à moins de 10 microns qui a une viscosité Bulk de 16000 cps. Les particules restent plus de 15 jours en suspension sans apparition d'un déphasage. Le produit final est un polymère comportant des ramifications (pontage entre les macromolécules) et qui a une teneur en polymère sec égale à 32,4
- 20 %, et la viscosité UL standard de ce polymère est de 1,8 cps.

Exemple 9

La procédure en trois étapes de l'exemple 1 est répétée mais avec la composition initiale de l'émulsion eau dans huile suivante :

5 Phase aqueuse:

	Acrylamide 50%	161,8 g
	Ter-butyl acrylamide	24,5 g
	Acétate de vinyle	27,2 g
10	Acrylate de diméthylaminoéthyle	
	/quaternisé au chlorure de benzyle 80%	85,5 g
	Acrylate de diméthylaminoéthyle	
	/quaternisé au chlorure de méthyle 80%	152,9 g
	Hypophosphite de sodium (5g/l dans l'eau)	0,5 g
15	Eau	262,5 g
	Bromate de sodium (50g/l solution dans l'eau)	1 g
	Versenex 80	0,2 g
	V 50 (chlorhydrate d'azobis amidinopropane)	0,4 g
	pH ajusté à 5,0 avec de l'acide sulfurique	

20 Phase organique :

	Isopar J (Exxon)	262 g
--	------------------	-------

Hypemer 1083 (ICI)

12 g

SCS 4913 (ICI, monomère surfactant sur base acide maléique) 10 g

Les phases 2 et 3 sont identiques à l'exemple 1.

- 5 Le produit final est une dispersion de particules inférieures à moins de 10 microns qui a une viscosité Bulk de 13000 cps. Les particules restent plus de 15 jours en suspension sans apparition d'un déphasage. Le produit final a une teneur en polymère sec égale à 33 %, et la viscosité UL standard de ce polymère est de 4,3 cps.
- 10 Le produit se solubilise rapidement (10 s) dans l'eau par simple versement et légère agitation. On obtient une solution ayant une viscosité de 250 cps en versant 1 g de cette dispersion dans 200 cc d'eau distillée.

15 **Exemple 10**

Phase aqueuse:	224,8 g
Acide acrylique	58,9 g
Méthacrylate de stéaryle	110,8 g
20 Hydroxyde de sodium 50%	65,4 g
Eau	260,4 g
Bromate de sodium (50g/l solution dans l'eau)	1,6 g
Versenex 80	0,61 g
A.I.B.N.	0,5 g

Le pH est ajusté à 7,0

Phase organique :

5	Isopar J (Exxon)	250 g
	Monooléate de sorbitan	22 g
	Hypemer 2296 (ICI)	5 g

The produit final contient 30 % de polymère sec.

- 10 La viscosité UL standard de ce polymère est de 6,7 cps. On effectue ensuite la phase 2 de la même manière que dans l'exemple 1.

Etape 3: Dispersion dans le mélange aqueux:

- 15 200 g de la poudre à moins de 10 microns récupérée de l'étape 2 est dispersée dans le mélange suivant :

Eau	330 g
Sulfate de sodium	125 g

20

Terpolymère Acrylamide/Acide acrylique/AMPS neutralisé par de l'hydroxyde de sodium pour un pH de 7,00 (poids moléculaire

45

250.000)

75 g

Alcool polyvinylique

10 g

- 5 Le produit final est une dispersion dont la viscosité Bulk est de 15000 cps. La quantité finale de polymère sec dans cette dispersion est de 34,9 %, et la viscosité UL standard de ce polymère est de 5,9 cps.

REVENDICATIONS

1. - Procédé pour préparer un système de (co)polymère(s) hydro soluble(s) ou gonflable(s) à l'eau, en dispersion aqueuse ou
5 essentiellement aqueuse, présentant un très haut poids moléculaire, de l'ordre de plusieurs millions à plusieurs dizaines de millions de Dalton, **caractérisé en ce que** l'on effectue dans une première étape une (co)polymérisation classique en émulsion inverse (eau-dans-huile) conduisant au très haut poids moléculaire souhaité, puis on sèche
10 l'émulsion dans une seconde étape pour obtenir le (co)polymère sous forme de poudre, puis on disperse le (co)polymère en poudre ainsi obtenu dans un milieu aqueux dans lequel il n'est pas soluble ou seulement faiblement soluble.
2. - Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que le**
15 séchage de l'émulsion dans la seconde étape est effectué par évaporation azéotropique suivie d'une sédimentation et d'une filtration.
3. - Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que le** séchage de l'émulsion dans la seconde étape est effectué par une technique de séchage par pulvérisation ou « spray-drying ».
- 20 4. - Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que ce** procédé de séchage de la seconde étape consiste à envoyer l'émulsion dans un sécheur par pulvérisation à haute énergie, puis le produit obtenu est redissous dans l'eau à une dimension de < 20 ou < 10 microns, puis vers un broyeur colloïdal qui donne une dimension de
25 particule < 20 ou 10 microns, de préférence < 5 microns ou de l'ordre de 1 micron ou moins.
5. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'huile utilisée pour la (co)polymérisation en

émulsion huile-dans-eau de la première étape présente un point d'éclair (« flash point ») inférieur à environ 65 °C.

6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on effectue dans la première étape la copolymérisation d'un mélange de monomères solubles dans l'eau, ou en dispersion dans l'eau s'ils sont insolubles, dont au moins un présente un caractère hydrophobe.
7. - Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le mélange initial de monomères comportera une fraction hydrophobe représentant entre environ 1 et 40, de préférence 15 et 25 % en poids du mélange de monomères.
8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le milieu aqueux utilisé dans la troisième étape pour la dispersion de la poudre consiste en un mélange aqueux comportant au moins un sel et/ou d'autres additifs chimiques en solution dont la fonction est d'empêcher la dissolution du (co)polymère en poudre dans le milieu aqueux.
9. - Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ledit milieu aqueux comportera des agents chimiques en solution ou en dispersion dans l'eau s'ils sont insolubles, dont la fonction est de favoriser la dispersion de la poudre de (co)polymère et/ou d'exercer un effet stabilisant sur la dispersion ainsi obtenue, ou un effet encapsulant.
10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** on applique à la dispersion aqueuse de la poudre grossière de polymère un cisaillement adapté pour réduire la dimension des particules de polymère en dispersion jusqu'à une dimension aussi proche que possible de la dimension obtenue lors de la première étape de polymérisation en émulsion, de l'ordre de 1 micron ou moins.

11. - Procédé pour préparer des poudres, efficaces en tant que telles comme flocculants, de copolymères linéaires, ramifiés ou réticulés obtenus par polymérisation en émulsion inverse, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre les étapes 1 et 2 du procédé selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 5.

12. - Procédé selon la revendication 11 pour préparer des poudres, efficaces en tant que telles comme flocculants, de copolymères linéaires, ramifiés ou réticulés obtenus par polymérisation en émulsion inverse
10 **caractérisé en ce que** les (co)polymères obtenus sont soit linéaires, soit légèrement ou fortement ramifiés ou réticulés par une proportion d'agent réticulant, notamment de MBA (méthylènebisacrylamide) comprise entre environ 5 et environ 60 ppm, **et en ce que** l'on part d'une émulsion inverse des monomères appropriés, on ajoute
15 éventuellement une proportion adaptée d'agent réticulant ou ramifiant, on polymérise en émulsion inverse et on transforme le produit obtenu en une poudre par *soit* une étape de séchage par pulvérisation du type décrite ci-dessus, *soit* une étape d'agglomération précédant une étape de filtration.

13. - Procédé selon la revendication 11 ou 12 pour préparer des poudres, efficaces en tant que telles comme épaississants, superabsorbants, de copolymères linéaires, ramifiés ou réticulés obtenus par polymérisation en émulsion inverse **caractérisé en ce que** l'on part d'une émulsion inverse des monomères appropriés, on
20 ajoute éventuellement une proportion adaptée d'agent réticulant ou ramifiant, habituellement comprise entre 5 et 1000, de préférence 5 à 30 ou >30 ou >100 ppm, on polymérise en émulsion inverse et on transforme le produit obtenu en une poudre par *soit* une étape de séchage par pulvérisation du type décrite ci-dessus, *soit* une étape
25 d'agglomération précédant une étape de filtration.
30

14. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** dans la première étape de polymérisation en émulsion inverse eau-dans-huile les monomères hydrophiles que l'on peut utiliser sont choisis parmi:

Les monomères non ioniques

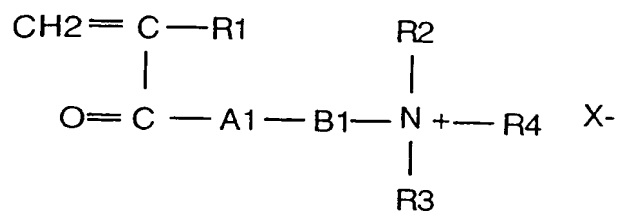
qui peuvent être choisis parmi tous les monomères allyliques ou vinyliques solubles dans l'eau, ne présentant pas de charge anionique ou cationique sensible, comme l'acrylamide et le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, et le N-méthylolacrylamide, la vinylformamide, la N-vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates, de préférence l'acrylamide.

Le monomères anioniques

qui peuvent être choisis parmi les monomères présentant des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléïques, allyliques et/ou contenant un groupe carboxy, phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère, comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidométhylpropanesulfonique, l'acide acrylamidométhylbutanoïque, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, un acrylamide sulfométhylé, un acrylamide phosphonométhylé et leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

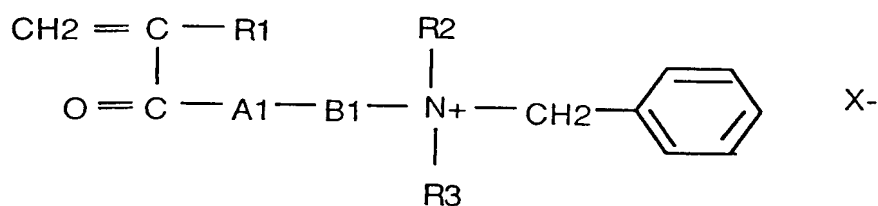
Les monomères cationiques

sont choisis parmi ceux répondant aux formules générales suivantes:



dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; R_4 représente H ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique.

ou



dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou un groupe hydroxypropylène ; et X_1^- représente un contre ion anionique

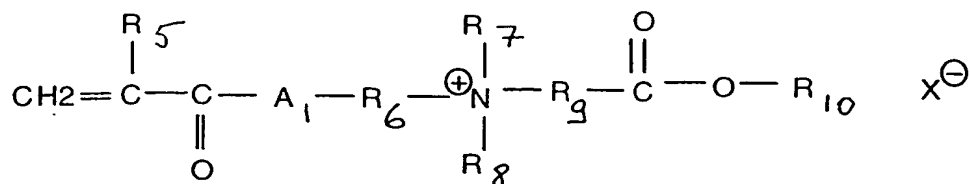
ou

les halogénures de diallyldialkylammonium.

Les monomères tensio actifs

peuvent être choisis parmi ceux répondant à la formule suivante :

51



dans laquelle A_1 est O, NH, ou NR_4 ;

R_4 représente un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

R_6 représente un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$;

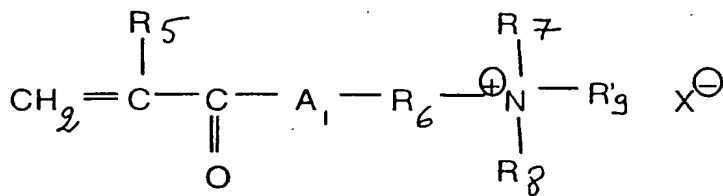
R_7 et R_8 , indépendamment les uns des autres, représentent un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$;

R_9 représente un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_6$;

R_{10} représente un groupe alkyle, aryle, ou aralkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{32}$; et

X représente un atome d'halogène, OCN, SCN, SO_4CH_3 , ou acétate.

ou

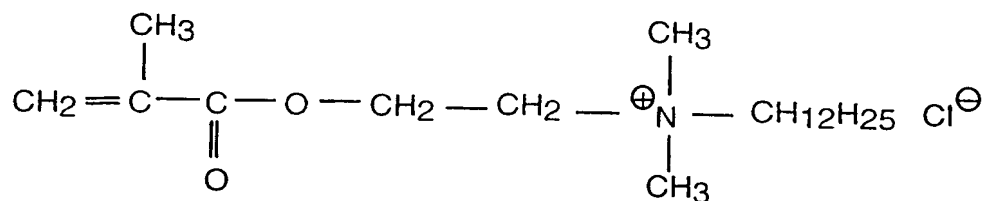
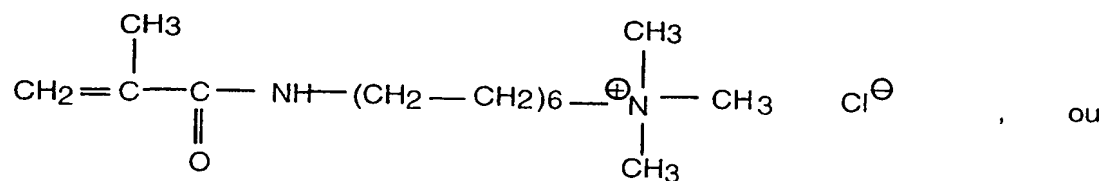
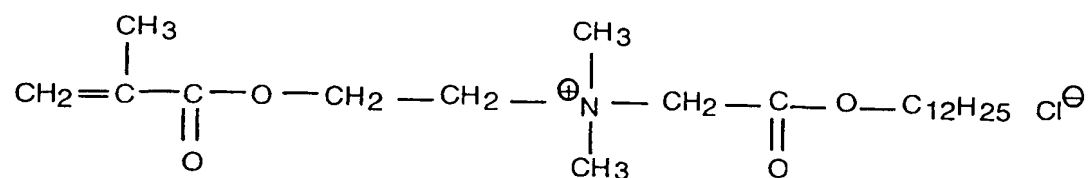


dans laquelle A_1 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , et X sont tels que définis ci-dessus pour la Formule II ; et

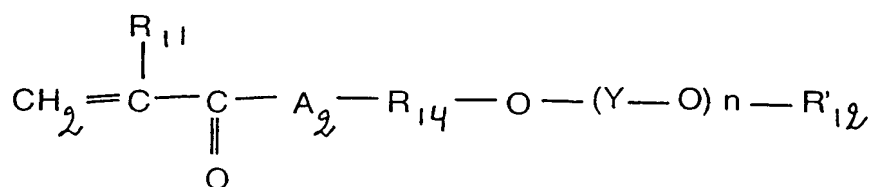
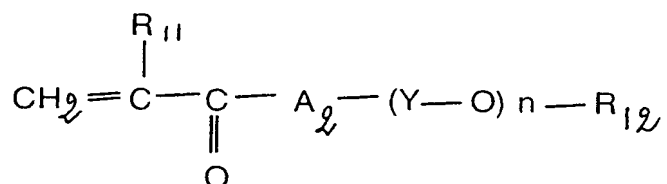
R'_9 représente un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

ou

52



ou



dans laquelle A_2 représente O, NH, ou NR_{13} ;

NR_{13} représente un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_{11} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

R_{12} représente un groupe alkyle, aryle, ou aralkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{32}$;

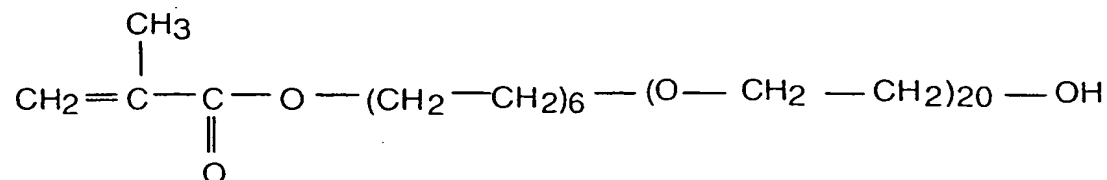
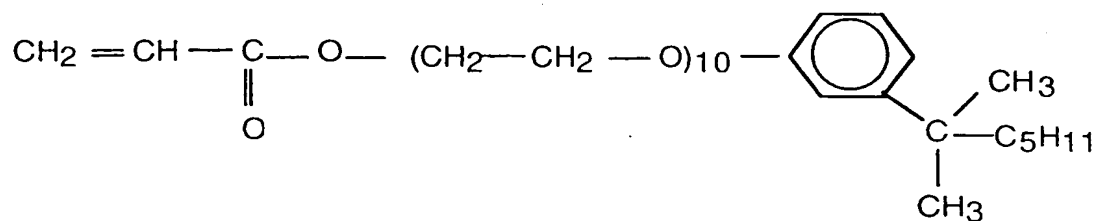
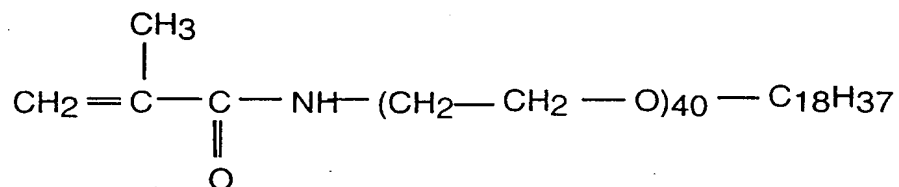
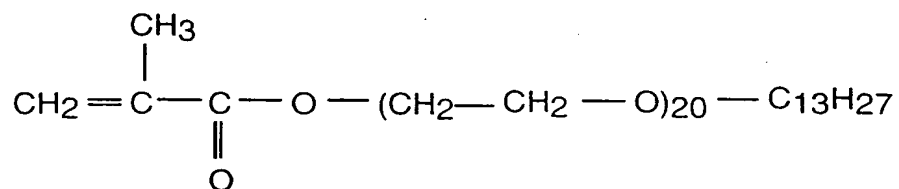
R'_{12} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_{14} représente un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$;

Y représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_6$; et

n représente un nombre entier dans le domaine 1-50.

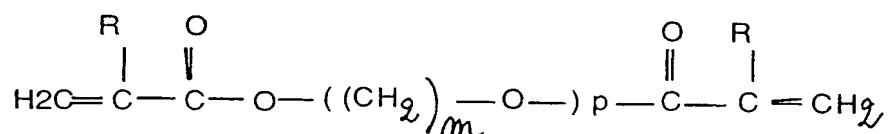
ou



Monomères réticulants ou ramifiants :

comportent au moins deux groupes polymérisables, comme:

- (1) Alkényldi(meth)acrylates, comme le 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,10-décanediol di(meth)acrylate, 1,12-dodécanediol di(meth)acrylate, 1,18-octadécanediol di(meth)acrylate, néopentyl glycol di(meth)acrylate, méthylène di(meth)acrylate, 2,2'-bis(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol di(meth)acrylate, et, de préférence, éthylène glycol di(meth)acrylate, 1,3-propanediol di(meth)acrylate, 1,3-butanediol di(meth)acrylate, et 1,4-butanediol di(meth)acrylate ;
- (2) Alkylène di(meth)acrylamides, par exemple N-méthylène di(meth)acrylamide, N,N'-3-méthylbutylidène bis(meth)acrylamide, N,N'-(1,2-dihydroxyéthylène) bis(meth)acrylamide, et de préférence N,N'-hexaméthylène bis(meth)acrylamide, et en particulier, de préférence, N,N'-méthylène bis(meth)acrylamide ;
- (3) Polyalkoxydi(meth)acrylates de la formule suivante :



dans laquelle R_{13} représente un radical méthyle ou un groupe hydrogène ;

m représente un nombre entier dans le domaine 2-6 ; et

p représente un nombre entier dans le domaine 2-50.

ou comme les polypropylène glycol di(meth)acrylates ($m = 3$), avec p dans le domaine 4-25 ; polybutylène glycol di(meth)acrylates ($m = 4$), avec p dans le domaine 5-40 ; et de préférence, polyéthylène glycol di(meth)acrylates ($m = 2$), avec p dans le domaine 2-45, par exemple diéthylène glycol di(meth)acrylate, triéthylène glycol di(meth)acrylate,

tétraéthylène glycol di(meth)acrylate ; et, de manière encore préférée, polyéthylène glycol di(meth)acrylates avec p dans le domaine 5-20 ;
(4) des exemples de di(meth)acrylates supplémentaires qui peuvent être utilisés comprennent les suivants : benzyldène di(meth)acrylate, bisphénol-A di(meth)acrylate, 1,3-di(meth)acryloyloxy-2-propanol, hydroquinone di(meth)acrylate, éthanedithiol di(meth)acrylate, propanedithiol di(meth)acrylate, polyéthylènedithiol di(meth)acrylate et polypropylènedithiol di(meth)acrylate ;

(5) les composés divinyliques, sont par exemple les suivants : 1,4-butanediol divinyl éther, divinylbenzène, butadiène, 1,6-hexadiène ; composés di(meth)allyliques, comme par exemple di(meth)allyl phthalate ou di(meth)allyl succinate ; des composés vinyl (meth)acryliques, comme par exemple, vinyl (meth)acrylate ; ou de préférence des composés (meth)allyl (meth)acryliques, comme par exemple l'allyle (meth)acrylate.

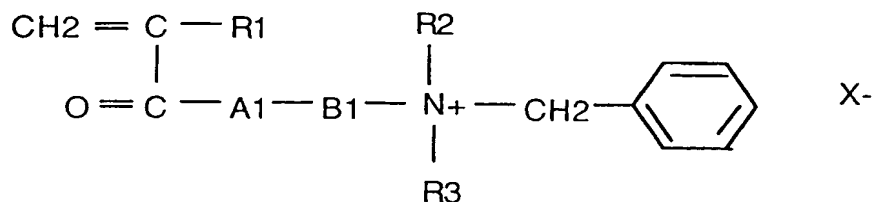
ou comme les suivants : glycérine tri(meth)acrylate, 2,2-dihydroxyméthyl-1-butanol tri(meth)acrylate, triméthylolpropane triéthoxy tri(meth)acrylate, triméthacrylamide, (meth)allylidène di(meth)acrylate, 3-allyloxy-1,2-propanediol di(meth)acrylate, triallyl cyanurate ou triallyl isocyanurate ; et également (comme composés représentatifs comportant plus de trois groupes polymérisables à insaturation éthylénique) le pentaérythritol tétra(meth)acrylate et la N,N,N',N'-tétra(meth)acryloyl-1,5-pentanediamine.

15. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** dans la première étape de polymérisation en émulsion inverse eau-dans-huile les monomères hydrophobes que l'ont peut utiliser sont choisis parmi les suivants:

Les monomères hydrophobes :

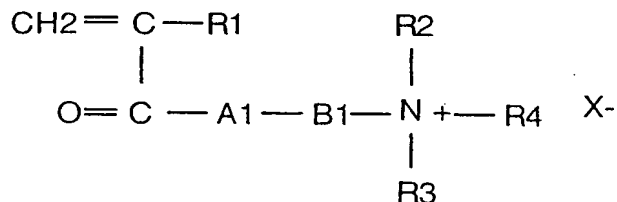
dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-isopropylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides comme le N,N-diméthylacrylamide

ou



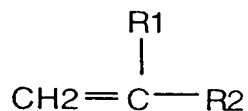
dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent chacun un groupe alkyle en C_1 - C_3 ; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en C_2 - C_4 ou un groupe hydroxypropylène ; et X_1^- représente un contre ion anionique.

ou



dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle en C_1 - C_3 ; R_4 représente H ou un groupe alkyle en C_5 - C_{22} ; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en C_2 - C_{10} ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique.

ou



dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_5 ;

R_2 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou aralkyle en C_1-C_{20} , ou bien R_2 représente le groupe $-C(O)-Z-R_3$, dans laquelle Z représente O, NH, ou NR_3 , et

R_3 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou aralkyle en C_1-C_{20} , et le groupe aryle comporte de préférence de 6 à 12 atomes de carbone.

ou les suivants : styrène, α -méthylstyrène, p-méthylstyrène, p-vinyltoluène, vinylcyclopentane, vinylcyclohexane, vinylcyclooctane, propène, 1-butène, isobutène, 2-méthyl-1-butène, 2-méthyl-1-hexane, 2-propyl-1-hexane, méthyl (meth)acrylate, éthyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, isopropyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, pentyl (meth)acrylate, hexyl (meth)acrylate, octyl (meth)acrylate, décyl (meth)acrylate, dodécyl (meth)acrylate, tétradécyl (meth)acrylate, hexadécyl (meth)acrylate, octadécyl (meth)acrylate, eicosyl (meth)acrylate, cyclopentyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, cyclooctyl (meth)acrylate, phényl (meth)acrylate, 4-méthylphényl (meth)acrylate, et 4-méthoxyphényl (meth)acrylate.

De plus les monomères hydrophobes suivants sont également inclus: éthylène, vinylidène chlorure, vinylidène fluorure, chlorure de vinyle, et d'autres composés principalement araliphatiques comportant des doubles liaisons polymérisables.

16. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que dans la première étape de polymérisation en émulsion inverse (eau-dans-huile) la polymérisation comporte éventuellement une fonctionalisation du (co)polymère par une réaction
- 5

de base de Mannich, une fonction hydroxamate, des chaînes latérales hydrophobes, ou glyoxal.

17. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** dans la première étape de polymérisation en émulsion inverse eau-dans-huile on n'utilise aucun agent ramifiant ou réticulant ou bien le méthylènebisacrylamide (MBA), ou l'un des monomères ramifiants ou réticulants de la revendication 14.

18. - Procédé selon la revendications 17, **caractérisé en ce que** la proportion d'agent ramifiant ou réticulant est comprise entre 5 et 60 ppm, de préférence entre 10 et 40 ppm ou > 30 ou > 100 ppm.

19. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 14 à 18, **caractérisé en ce que** l'on effectue la troisième étape de dispersion de la poudre grossière en utilisant un milieu aqueux dans lequel on incorpore un sel connu dans les techniques de précipitation de polymères, comme par exemple :

Tout sel organique ou inorganique permettant l'insolubilisation du polymère préparé est utilisable selon l'invention, de préférence ceux comportants les anions sulfate, hydrogenphosphate, phosphate, les cations correspondants pouvant être le sodium, l'ammonium, le magnésium, l'aluminium, ou leurs mélanges.

20. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 14 à 19, **caractérisé en ce que** l'on effectue la troisième étape de dispersion de la poudre grossière en utilisant un milieu aqueux dans lequel on incorpore des dispersants, stabilisants, et autres additifs pour la préparation de la dispersion et choisis parmi :

Dispersants, stabilisants, et autres additifs pour la préparation de la dispersion :

Stabilisants ou dispersants :

polymère différent du polymère que l'on veut préparer en ce qui concerne sa composition chimique et son poids moléculaire moyen en nombre Mw, et incompatible avec le polymère que l'on veut préparer. et dont le poids moléculaire se situe dans le domaine de 1.000 à 500.000 Dalton, de préférence dans le domaine 10.000-400.000 Dalton.

ou

du type sel d'ammonium quaternaire
tous les monomères cités déjà plus haut comme composant du polymère

les sels quaternisés de produits de réaction d'une polyamine et d'un composé de type acrylate, préparé par exemple à partir d'acrylate de méthyle et d'éthylènediamine, le méthacryloyloxyéthyl)triméthyl ammonium chlorure, le diallylméthyl(beta-propionamido)ammonium chlorure, le (beta-méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium méthyl sulfate et analogues, le vinyl lactame quaternisé, le sel quaternisé de vinylbenzyltrialkylamines tels que par exemple le chlorure de vinylbenzyltriméthylammonium, le sel quaternisé de monomères vinyl-hétérocycliques comportant un cycle azoté, comme le (1,2-diméthyl-5-vinylpyridinium, méthyl sulfate), (2-vinyl-2-imidazolinium, chlorure) et analogues, le sel de dialkyldiallylammonium comprenant le diallyldiméthylammonium chlorure, et le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium .

ou

pouvant contenir des groupes fonctionnels choisis parmi les suivants : éther, hydroxyl, carboxyl, sulfone, sulfate ester, amino, amido, imino, tert-amino, et/ou ammonium quaternaire, comme : dérivés de la cellulose, polyéthylène glycols, polypropylène glycols, copolymères d'éthylène glycol et propylène glycol, acétates de polyvinyle, alcools polyvinyliques, amidons et dérivés d'amidon, dextranes, polyvinylpyrrolidones, polyvinylpyridines, polyéthylèneimines, polyvinylimidazoles, polyvinylsuccinimides, polyvinyl-2-méthylsuccinimides, polyvinyl-1,3-oxazolid-2-ones, polyvinyl-2-méthylimidazolines, et les copolymères qui

peuvent contenir des motifs de composants monomères, des polymères mentionnés ci-dessus, et peuvent également contenir, par exemple, des motifs d'acide maléique, d'anhydride maléique, d'acide fumarique, d'acide itaconique, d'anhydride itaconique, d'acide (meth)acrylique, d'acide acrylamido methyl propane sulfonique et des sels d'acide (meth)acrylique ou des unités monomères de (meth)acrylamide. et de préférence les éthers de polyalkylène, par exemple polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol ou poly-1,4-butylèneglycol. et de manière particulièrement préférée les polyélectrolytes, par exemple des polymères qui contiennent des sels d'acide (meth)acrylique comme composants de monomère anionique ; ou qui contiennent, comme composants cationiques, des dérivés méthylchlorure-quaternisés de N,N-diméthylaminoéthyl (meth)acrylate, N,N-diméthylaminopropyl (meth)acrylate, N,N-diméthylaminopropyl (meth)acrylate ou N,N-diméthylaminohydroxypropyl (meth)acrylate.

ou encore, le polydiallyldiméthylammonium chlorure (poly-DADMAC), comportant un poids moléculaire moyen Mw compris entre 50.000 et 400.000 Dalton et le polyacryloyloxyéthyl)triméthyl ammonium chlorure de poids moléculaire moyen Mw compris entre 50.000 et 400.000 Dalton.

21. - Système de (co)polymère(s) hydro soluble(s) ou gonflable(s) à l'eau, en dispersion aqueuse ou essentiellement aqueuse, présentant un très haut poids moléculaire, de l'ordre de plusieurs millions à plusieurs dizaines de millions de Dalton, **caractérisé en ce qu'il** est préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 14 à 20.

22. - Poudres, efficaces en tant que telles comme flocculants, de copolymères ramifiés ou réticulés obtenus par polymérisation en émulsion inverse, **caractérisées en ce qu'elles** ont été préparées par un procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13.

23. - Utilisation des systèmes ou poudres selon la revendication 21 ou 22 comme flocculant.

24. - Utilisation des systèmes ou poudres selon la revendication 21 ou 22 comme flocculant dans les secteurs industriels tels que le traitement
5 des eaux et notamment des eaux résiduaires, la fabrication de feuilles de papier et carton, l'industrie pétrolière et des services pétroliers, le traitement des minerais et de divers minéraux comme les charges et pigments, la récupération de l'alumine par le procédé dit « Bayer », le conditionnement des sols, le traitement et le conditionnement des
10 denrées alimentaires, la cosmétique et analogues.

25. - Utilisation des systèmes ou poudres selon la revendication 21 ou 22 dans les secteurs industriels tels que le traitement des eaux et notamment des eaux résiduaires, la fabrication de feuilles de papier et carton, l'industrie pétrolière et des services pétroliers, le traitement des
15 minerais et de divers minéraux comme les charges et pigments, la récupération de l'alumine par le procédé dit « Bayer », le conditionnement des sols, le traitement et le conditionnement des denrées alimentaires, la cosmétique et analogues, comme agents épaississants, dispersants, superabsorbants.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J3/05 C08J3/12 //C08L101:14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 390 983 A (HOECHST FRANCE) 15 December 1978 (1978-12-15)	1,2,5,6, 8,11,13, 14,17, 21-25 1,23-25
Y	page 1, line 18-22 examples 1,2 claims 4-10	
Y	EP 0 357 962 A (AQUALON COMPANY) 14 March 1990 (1990-03-14) claims 1,4-7 page 3, line 27 - line 32 page 3, line 47 - line 58 example 19	1,23-25

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 1999

Date of mailing of the international search report

14/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/01542

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 48755 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 24 December 1997 (1997-12-24) cited in the application	11-14, 16,23-25
A	claims 1-15 page 18, line 19-27 ---	1,3,4
A	FR 2 589 867 A (LABORATORIOS MIRET S.A.) 15 May 1987 (1987-05-15) claims 1,2 page 3, line 16-25 ---	1,2,6,7, 14
A	US 5 614 602 A (E.J.CONNORS ET AL.) 25 March 1997 (1997-03-25) cited in the application claims 1-7 -----	1,8,14, 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01542

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2390983 A	15-12-1978	BE 867009 A	13-11-1978
		CH 631724 A	31-08-1982
		DE 2821359 A	23-11-1978
		GB 1579007 A	12-11-1980
		NL 7805252 A,B,	20-11-1978
		SE 443145 B	17-02-1986
		SE 7805528 A	17-11-1978
		US 4396752 A	02-08-1983
		US 4319013 A,B	09-03-1982
EP 357962 A	14-03-1990	US 4883536 A	28-11-1989
		AT 112788 T	15-10-1994
		AU 614169 B	22-08-1991
		AU 3932989 A	08-02-1990
		CA 1340137 A	17-11-1998
		DE 68918789 D	17-11-1994
		DE 68918789 T	09-02-1995
		ES 2063792 T	16-01-1995
		JP 2099574 A	11-04-1990
		US 5028263 A	02-07-1991
WO 9748755 A	24-12-1997	US 5849862 A	15-12-1998
		AU 3378397 A	07-01-1998
		CA 2258756 A	24-12-1997
		EP 0906364 A	07-04-1999
		NO 985969 A	18-12-1998
		PL 330784 A	07-06-1999
FR 2589867 A	15-05-1987	ES 548609 A	01-02-1986
		ES 548610 A	01-02-1986
		BE 905600 A	02-02-1987
		CH 670646 A	30-06-1989
		DE 3617819 A	14-05-1987
		FI 863072 A,B,	08-05-1987
		NL 8602761 A,B,	01-06-1987
US 5614602 A	25-03-1997	AU 3209997 A	02-02-1998
		CA 2249367 A	15-01-1998
		EP 0910594 A	28-04-1999
		NO 986192 A	11-01-1999
		NZ 331660 A	28-05-1999
		WO 9801491 A	15-01-1998
		US 5707533 A	13-01-1998
		US 5696194 A	09-12-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar Internationale No

PCT/FR 99/01542

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J3/05 C08J3/12 //C08L101:14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 390 983 A (HOECHST FRANCE) 15 décembre 1978 (1978-12-15)	1,2,5,6, 8,11,13, 14,17, 21-25 1,23-25
Y	page 1, ligne 18-22 exemples 1,2 revendications 4-10 ---	
Y	EP 0 357 962 A (AQUALON COMPANY) 14 mars 1990 (1990-03-14) revendications 1,4-7 page 3, ligne 27 - ligne 32 page 3, ligne 47 - ligne 58 exemple 19 --- -/--	1,23-25

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemeesch, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/01542

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 48755 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 24 décembre 1997 (1997-12-24) cité dans la demande	11-14, 16,23-25
A	revendications 1-15 page 18, ligne 19-27 ---	1,3,4
A	FR 2 589 867 A (LABORATORIOS MIRET S.A.) 15 mai 1987 (1987-05-15) revendications 1,2 page 3, ligne 16-25 ---	1,2,6,7, 14
A	US 5 614 602 A (E.J.CONNORS ET AL.) 25 mars 1997 (1997-03-25) cité dans la demande revendications 1-7 -----	1,8,14, 19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 99/01542

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2390983 A	15-12-1978	BE 867009 A	13-11-1978
		CH 631724 A	31-08-1982
		DE 2821359 A	23-11-1978
		GB 1579007 A	12-11-1980
		NL 7805252 A, B,	20-11-1978
		SE 443145 B	17-02-1986
		SE 7805528 A	17-11-1978
		US 4396752 A	02-08-1983
EP 357962 A	14-03-1990	US 4319013 A, B	09-03-1982
		US 4883536 A	28-11-1989
		AT 112788 T	15-10-1994
		AU 614169 B	22-08-1991
		AU 3932989 A	08-02-1990
		CA 1340137 A	17-11-1998
		DE 68918789 D	17-11-1994
		DE 68918789 T	09-02-1995
		ES 2063792 T	16-01-1995
		JP 2099574 A	11-04-1990
WO 9748755 A	24-12-1997	US 5028263 A	02-07-1991
		US 5849862 A	15-12-1998
		AU 3378397 A	07-01-1998
		CA 2258756 A	24-12-1997
		EP 0906364 A	07-04-1999
		NO 985969 A	18-12-1998
FR 2589867 A	15-05-1987	PL 330784 A	07-06-1999
		ES 548609 A	01-02-1986
		ES 548610 A	01-02-1986
		BE 905600 A	02-02-1987
		CH 670646 A	30-06-1989
		DE 3617819 A	14-05-1987
		FI 863072 A, B,	08-05-1987
US 5614602 A	25-03-1997	NL 8602761 A, B,	01-06-1987
		AU 3209997 A	02-02-1998
		CA 2249367 A	15-01-1998
		EP 0910594 A	28-04-1999
		NO 986192 A	11-01-1999
		NZ 331660 A	28-05-1999
		WO 9801491 A	15-01-1998
		US 5707533 A	13-01-1998
		US 5696194 A	09-12-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)